

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-236845

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C03C 8/04  
C03C 3/066

(21)Application number : 09-042658

(71)Applicant : IWAKI GLASS KK

(22)Date of filing : 26.02.1997

(72)Inventor : NISHIYUKI TOSHIKI  
MORITA TAKASHI

## (54) LOW MELTING POINT LEADLESS GLASS COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass with low sealing temp. which enables tight sealing and shows improved adhesion strength by mixing SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, MgO+CaO+ZnO and Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O and fusing and vitrifying the mixture.

SOLUTION: This leadless glass compsn. having a low melting point for sealing or coating a ceramic material is produced by mixing 5 to 15wt.% SiO<sub>2</sub>, 25 to 45wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 to 8wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25 to 50wt.% BaO, 0 to 20wt.% MgO+CaO+ZnO, 0 to 10wt.% Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O in total ≥85wt.%, 0 to 1wt.% clarifying agent such as As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 2wt.% coloring agent such as CoO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and if necessary, ≤30wt.% ceramic powder such as cordierite, zircon and β-eucryptite, and then fusing by heating to vitrify, slowly cooling and pulverizing. The obtd. compsn. has 50 × 10<sup>-7</sup> to 80 × 10<sup>-7</sup>/° C average coefft. of thermal expansion at 50 to 700° C after calcined.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-236845

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 3 C 8/04  
3/066

識別記号

F I

C 0 3 C 8/04  
3/066

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-42658

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月26日

(71) 出願人 000158208

岩城硝子株式会社

千葉県船橋市行田一丁目50番1号

(72) 発明者 西雪 敏紀

千葉県船橋市行田一丁目50番1号 岩城硝子株式会社内

(72) 発明者 森田 高史

千葉県船橋市行田一丁目50番1号 岩城硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 低融点無鉛ガラス組成物

(57) 【要約】

【課題】 セラミックス材料の封着またはコーティングに適する、PbOを含まない材料で、900℃以下の低温で焼成可能なガラス組成物を得る。

【解決手段】 本質的にPbOを含有せず、軟化点が750℃以下のバリウムホウ酸塩ガラス組成物であって、焼成後の50～300℃の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7}$ ～ $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】本質的にPbOを含有せず、軟化点が750℃以下のバリウムホウ酸塩ガラス組成物であって、焼成後の50～300℃の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする、セラミックス材料の封着またはコーティング用の低融点無鉛ガラス組成物。

【請求項2】前記バリウムホウ酸塩ガラス組成物が重量表示で、

SiO <sub>2</sub>	5～15%、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25～45%、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1～8%、
BaO	25～50%、
MgO+CaO+ZnO	0～20%、
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0～10%、

の成分を含み、前記成分の含量が前記バリウムホウ酸塩ガラス組成物の85%以上を占める請求項1記載の低融点無鉛ガラス組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックス材料例えばアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を主成分とするセラミックス材料を900℃以下の温度で封着またはコーティングできる低融点無鉛ガラス組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年アルミナを主成分とするセラミックス材料は多くの分野で使用されているが、これらのセラミックス材料は各種の金属材料と複合された形で使用されることが多い。このような材料を封着またはコーティングする場合、付属する金属材料を損傷しないよう、なるべく低い温度で作業できることが望ましく、特に900℃以下で作業できると、使用できる金属材料が多く好適である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】アルミナを主成分とするセラミックス材料を900℃以下で封着またはコーティングする材料として、ハンダガラス(ガラスフリット)と呼ばれる低融点のガラスが多数市販されているが、いずれも有害物のPbOを多量に含有し、作業上の環境管理、廃棄物の処理などにコストがかさむ欠点があった。PbOを含まない材料では一般に作業温度が高く900℃以下の低温では作業できない欠点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、本質的にPbOを含有せず、軟化点が750℃以下のバリウムホウ酸塩ガラス組成物であって、焼成後の50～300℃の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする、セラミックス材料の封着またはコーティング用の低融点無鉛ガラス組成物を提供する。

【0005】また、好ましい態様として前記バリウムホウ酸塩ガラス組成物が重量表示で、

SiO <sub>2</sub>	5～15%、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25～45%、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1～8%、
BaO	25～50%、
MgO+CaO+ZnO	0～20%、
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0～10%、

の成分を含み、前記成分の含量が前記バリウムホウ酸塩ガラス組成物の85%以上を占める上記低融点無鉛ガラス組成物を提供する。

【0006】すなわち、本発明の低融点無鉛ガラス組成物は、本質的にPbOを含有しないバリウムホウ酸塩ガラス組成物であって、750℃以下の軟化点を有し、50～300℃の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であることにより、900℃以下の温度で封着可能で、かつアルミナセラミックスと強固に接合することにより、気密な封着または付着強度の高い被膜が得られる、封着用またはコーティング用組成物である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のガラス組成物として好ましいガラスの組成を以下に説明する。以下、単に%と記載した場合は、重量%を意味するものとする。SiO<sub>2</sub>が15%超ではガラスの粘性が上昇し900℃以下の焼成が困難になる。好ましくは13%以下である。5%未満ではガラスが不安定となり、ガラスを作製する際の溶解、冷却中に結晶析出が起こり封着またはコーティング性能が劣化するおそれがある。好ましくは8%以上である。

【0008】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が45%超ではガラスを作製する際の溶解、冷却中に結晶析出が起こり封着またはコーティング性能が劣化するおそれがある。好ましくは40%以下である。25%未満ではガラスの粘性が上がり、900℃以下での焼成が困難になる。好ましくは30%以上である。

【0009】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8%超ではガラス粘性が上昇して900℃以下での焼成が困難になる。好ましくは6%以下である。1%未満ではガラスが不安定となり、強固なセラミックスとの接合性が得られない。好ましくは3%以上である。

【0010】BaOが50%超ではガラスが不安定となり、ガラスを作製する際の溶解、冷却中に結晶析出が起こり封着またはコーティング性能が劣化するおそれがある。好ましくは40%以下である。25%未満ではガラスの粘性が上がり900℃以下での焼成が困難になる。好ましくは30%以上である。

【0011】MgO、CaOおよびZnOについては、必須ではないが熱膨張係数の調整のため、いずれか1種以上を含有させうる。しかし、含量で20%超では50

～300℃の平均熱膨張係数を $50 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲に入れるのが困難である。好ましくは含量で15%以下である。

【0012】 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ については、必須ではないが溶解性の向上のため、いずれか1種以上を含有させうる。しかし、含量で10%超では50～300℃の平均熱膨張係数を $50 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲に入れるのが困難である。好ましくは含量で5%以下である。

【0013】本発明の好ましい形態では、前記成分の含量がガラス組成物の85%以上を占めるようにする。効果をより確実にするためにはガラス組成物の90%以上を占めるようにすることが好ましい。

【0014】本発明のガラス組成物には本発明の効果を損ない限り、公知の清澄剤( $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ など)を含量でガラス組成物の1%以下、着色剤( $\text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ など)を含量でガラス組成物の2%以下含有させうる。

【0015】本発明のガラス組成物を封着用、コーティング用に用いる場合、上記の組成を有するガラス粉末に、必須ではないが、コーディエライト、ジルコン、 $\beta$ -ユークリプタイト、ホルステライト等のセラミックス粉末をガラス粉末とセラミックス粉末との含量に対して30%以下の範囲で混合し、熱膨張係数のコントロールを行うこともできる。

【0016】本発明のガラス組成物は焼成後の50～300℃の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。この範囲外では、アルミナセラミックスと焼成後のガラスとの熱膨張係数の差が大きいため、充分な接合強度が得られない。より好ましくは、50～300℃の平均熱膨張係数が $60 \times 10^{-7} \sim 75 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。また、本発明のガラス組成物は軟化点が750℃以下である。このため、900℃以下での封着が可能になる。

【0017】本発明の組成物は、通常この組成物の粉末を水または有機溶剤と混合しペースト状としアルミナ主成分のセラミックスの被接合物または被コーティング物に塗布し、焼成することにより接合体またはコーティング物を得るが、他に粉体を加圧成形したもの、さらに加圧成形したものをガラスの軟化点付近で焼成した焼結体、または粉体を溶剤と混合しスラリー状とした後シート状に成形したものを利用し、接合体を得ることもできる。

【0018】さらに本発明の組成物は、粉碎を行わず融解溶液を所定の形状に鋳込み成形したもの、およびその後さらに所定の寸法に加工したものを封着用組成物とし

接合体を得ることもできる。

#### 【0019】

【実施例】表1に本発明の実施例(例1～5)および比較例(例6～7)を示す。表1に示した組成(wt%)に従い、最終組成物として1kgとなるよう各原料を秤取りしミキサーで混合した。混合後、白金ルツボを用い電気炉中で1300℃で1時間保持して溶解した。その後炉内より取り出し鉄板上に成形したブロックを550℃の温度の電気炉に移し、徐冷した。

【0020】例1～3および例6～7については、得られたブロックをアルミナ製乳鉢で粗砕の後ボールミルで微粉碎し、150メッシュのふるいを通し粉末を得た。例4～5については、得られたブロックを下記テストに見合う形状に切断・研削し、所定のテストピースとした(コーティング性のテストはすべて粉末により実施した)。

【0021】まず、得られたガラスの示差熱分析(DTA)を行い軟化点を求め、表1に記載した。熱膨張係数については、各サンプルを軟化点より150℃高い温度で20分保持して焼成した後、室温まで冷却後TMA分析装置(示差熱膨張計)により50～300℃の平均熱膨張係数を測定した。

【0022】接合強度については、 $\alpha$ -アルミナ質で5mm×10mm×2mm厚の板2枚を表1の組成物を介在させてはり合せ、軟化点より150℃高い温度で20分保持して焼成して接合した。その後強度試験機(オートグラフ)によりせん断強度を測定した。せん断強度は300kg/cm<sup>2</sup>以上が望ましい。

【0023】気密性については、 $\alpha$ -アルミナのチューブ(外径30mm、内径26mm、長さ40mm)と $\beta$ -アルミナの板(縦50mm、横50mm、厚さ2mm)を表1の組成物によりチューブの片端を板で塞ぐようにはり合せ、軟化点より150℃高い温度で20分保持して焼成して接合した。チューブの開放端をHeリークテスターに接続し、 $\alpha$ -アルミナと $\beta$ -アルミナの接合部にHeガスを吹き付けることにより、Heリークテストを行った。ヘリウムリーク量が $10^{-6}\text{atm}\cdot\text{cc}/\text{sec}$ 以上のものは不良、未満のものを良とした。

【0024】コーティング性については、アルミナ主成分の磁器(熱膨張係数 $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )に、表1の組成物を水中に分散させスリップ状にしたものを焼成後のガラス厚みが30～100 $\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥後、900℃、20分で焼成した。焼成後ガラス表面に光沢がありクラックのないものを良とした。

#### 【0025】

#### 【表1】

10

20

30

40

例	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	10	15	5	13	7	11	12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	42	36	25	45	27	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	1	8	2	3	2	5
BaO	35	40	25	43	40	52	36
ZnO	15	—	—	10	—	—	—
MgO	—	2	—	—	—	3	—
CaO	—	—	20	4	—	—	—
Li <sub>2</sub> O	1	—	1	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	5	—	12
Na <sub>2</sub> O	—	—	5	3	—	5	—
軟化点 (°C)	650	750	670	700	600	650	710
熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)	69	60	68	65	75	81	83
接合強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	350	320	380	400	300	280	250
気密性	良	良	良	良	良	不良	不良
コーティング性	良	良	良	良	良	不良	良

【0026】表1よりわかるように、本発明の組成物はいずれも900℃以下での封着作業またはコーティング作業が可能で、50～300℃の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主成分のセラミックスと強固な接合体または被膜付着強度の高いコーティング物が得られる。

#### 【0027】

【発明の効果】以上のように、本発明の組成物は、900℃以下の温度で封着作業またはコーティング作業ができ、アルミナ主成分のセラミックスについて、気密な封着ができまたは付着強度の高い被膜が得られる。封着温

度が低いため、被接合物のアルミナ主成分のセラミックスに多くの金属材料が適用できる。たとえば電極材料を見ると、900℃以下の封着であればNi、Cu等比較的安価な材料が使用できるが、900℃以上ではMo、Wなどの高価な材料が必要となる。

【0028】50～300℃の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7} \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるので、強い接合強度が得られ、したがって、気密な封着ができまたは付着強度の高い被膜が得られる。PbOを不含有とすることにより、有害性がなく、安全な作業が実施できかつ廃棄物の処理も容易である。